EINIGE MESSUNGEN

VON

ELEKTROMOTORISCHEN KRÄFTEN

GASFREIER UND MIT WASSERSTOFF GESÄTTIGTER ELEMENTE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

JOHANN GUBKIN

AUS MOSKAU.

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTSBUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1886.

Einige Messungen
von
Elektromotorischen Kräften gasfreier
und
mit Wasserstoff gesättigter galvanischer Elemente.

Leitet man den Strom einer genügend starken Batterie durch ein Voltameter mit angesäuertem Wasser und zwei gleichartigen Elektroden, so wird dieser Strom mit der Zeit sehr merklich schwächer in dem Masse, als sich die Bestandtheile Sauerstoff und Wasserstoff der Flüssigkeit an den gleichartigen Elektroden des Voltameters sammeln. Wenn man die Batterie nachdem sie einige Zeit gewirkt hat entfernt und die Pole des Voltameters verbindet, so bekommt man in dem neuen Kreise einen Strom, der alle gewöhnlichen Wirkungen eines solchen zeigt.

Diese Thatsachen, die nicht lange nach der Entdeckung des Galvanismus bekannt wurden, zeigen, dass die Anwesenheit von verschiedenen Gasen an zwei gleichartigen Metallelektroden, welche in eine Flüssigkeit tauchen, aus dieser Combination ein galvanisches Element macht.

Näher untersucht ist diese Erscheinung zuerst von Grove im Jahre 1839, welcher viele Versuche über solche Elemente mit Anwendung verschiedener Gase gemacht hat. Die Versuche waren auf folgende Weise ausgeführt.

Zwei Cylinder O und H (Fig. 1) oben verschlossen und mit den gleichartigen Elektroden versehen, wurden vollständig mit Wasser gefüllt, welches angesäuert war, und über ein Gefäss mit demselben Wasser gestellt. Dann wurden in die Cylinder die Gase, deren Wirkung man untersuchen wollte, eingeleitet, wie es die Figur 1 zeigt, und die elektromotorische Kraft des so hergestellten Elementes untersucht. Ausser von Grove sind über diese sogenannten Gassäulen ausgedehnte Messungen besonders von Beetz ausgeführt worden in Apparaten, die nicht wesentlich von dem beschriebenen Apparate von Grove verschieden waren. Ich brauche nicht alle Resultate dieser Messungen anzuführen; es sei nur bemerkt, dass meistens Platinelektroden angewandt wurden und es sich zeigte, dass bei Anwendung von Elektroden aus anderem Metall die Wirkung der Gase sehr viel schwächer war.

Diese Versuche haben deutliche und wichtige Resultate gegeben [1]). Ich glaube nur, dass Messungen von elektromotorischen Kräften in den Apparaten, die angewandt wurden, sich nicht auf constante Endzustände beziehen, bei denen man sicher sein konnte, dass ein Gleichgewicht zwischen den Sättigungen der Metalle und der Flüssigkeit eingetreten sei; die Construction der Apparate erlaubt nicht diesen Zustand abzuwarten, wegen eintretender Duffusion der Gase und besonders des Sauerstoffs der Luft.

Man hat deshalb wesentlich verschiedene Werthe erhalten falls man keine directe Berührung der Elektroden mit Gas hatte und nur das Wasser um jede Elektrode mit dem Gase gesättigt war.

---

[1]) Grove, Phil. Mag. (3), 14; 1839; 21; 1842.
Beetz. Pogg. Ann. 77, p. 493. 1849.
Wied. Ann. 5, p. 1, 1878.

Dieser Unterschied würde, wie ich glaube verschwunden sein wenn man längere Zeit hätte beobachten können.

Es beweisen dieses zum Beispiel folgende Zeilen vom Beetz [1]).

„Bei diesem Versuche wurden die Platinplatten auf die gewöhnliche Weise in die Röhren gekittet, nachdem sie an ihrem oberen Theile dicht mit Lack überzogen waren. Nur der so isolirte Theil der Platten wurde von den Gasen umgeben, die Theile mit metallischer Oberfläche blieben ganz in der Leitungsflüssigkeit. An einer so vorgerichteter Kette fand ich eine elektromotorische Kraft 15, 64, also allerdings viel zu klein. [2]) Ich suche den Hauptgrund darin, dass die Flüssigkeit nicht nur von oben Wasserstoff sondern auch von unten Luft absorbirte, gegen welche sie nicht geschützt war.“

Die Versuche über den Einfluss von Gasen, von welchen hier die Rede ist beziehen sich ausserdem, so viel mir bekannt ist, immer auf den Fall in welchem die Gase in dem Apparate, Fig. 1, den Atmosphärendruck haben und zeigen nicht den Einfluss, den vielleicht der Druck auf den Vorgang hat, indem er verschiedene Sättigungszustände hervorruft.

Für den Fall, dass die beiden Elektroden einer Zelle mit verschiedenen Gasen beladen sein sollen, oder nur um eine Elektrode ein Gas verbreitet sein soll, ist es unmöglich alle störenden Diffusionen zu beseitigen um Endzustände beobachten zu können.

Aber für den Fall eines galvanischen Elementes gebildet aus zwei verschiedenen Metallen und einer Salzlösung mit der die Metalle in keine chemischen Wechselwirkungen eintreten können, kann man unter An-

[1]) Beetz Pogg. Ann. 77, p. 506. — Man sehe auch p. 505.

[2]) Bei den ausgedehnten Messungen von Beetz berührte sonst das Gas immer unmittelbar die Platinplatten.

wendung geeigneter Apparate mit grösserer Sicherheit und Genauigkeit den Einfluss eines Gases untersuchen.

Das Eindringen der Luft in das Element kann in diesem Falle dadurch vermieden werden, dass man als Element eine Glaszelle (Fig. 2) mit zwei Metallen versehen und mit einer entsprechenden Salzlösung gefüllt, benutzt und dieselbe mit Quecksilber verschlossen, oder auch zugeschmolzen hält. Dann kann man Endwerthe der elektromotorischen Kraft dieses Elementes, im Falle wo es gasfrei (auch frei von Luft) ist und auch in dem Falle wo es mit einem Gase bis zu einem gewissen Grade gesättigt ist, beoabachten.

Auf diese Weise den Versuch über den Einfluss der Zufuhr von Wasserstoff in ein gasfreies galvanisches Element auszuführen wurde mir von Herrn v. Helmholtz im Physikalischen Institute in Berlin vorgeschlagen. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich diesem meinem hochverehrten Lehrer für die mir bei der Arbeit stets gewährte bereitwillige Unterstützung meinen wärmsten Dank hiermit ausspreche.

I. Fall eines Elementes gebildet aus Zink und Platin.

1. Zuerst wurde der Fall eines Elementes aus Zink und Platin in Zinkvitriollösung untersucht wegen der grossen elektromotorischen Kraft, die dieser Combination entspricht.

Für die genaue Ausführung des Versuches über den Einfluss der Zufuhr von Wasserstoff müssen chemische Wirkungen in der Zelle möglichst vermieden werden besonders damit keine Wasserstoffbildung eintrete, auf die nicht gerechnet wird.

Dazu ist es nöthig das Zink nicht fein vertheilt, sondern in compactem Zustande, so etwa wie es in Stangen zu haben ist, als Elektrode anzuwenden. Dieses zu erfüllen macht einige Schwierigkeit. Weil nur Platin, wegen der Gleichheit seines Ausdehnungscoefficienten mit dem des Glases in das Glas eingeschmolzen werden kann, so muss man das Zink auf galvanischem Wege auf der 2. Platinelektrode in der Zelle Fig. 2, niederschlagen. Wenn man aber zu diesem Zwecke Zinkvitriollösung in der Zelle elektrolysirt, so schlägt sich das Metall in lockerem fein vertheiltem Zustande nieder und ist dabei nicht genügend indifferent mit der Flüssigkeit. Wie diese Schwierigkeit zu beseitigen ist und wie man compacte blanke Zinkelektroden auf galvanischem Wege erhalten kann ist in der Bemerkung am Ende, Seite 25, angeführt.

Um chemische Wirkungen zwischen dem Zink und der Zinkvitriollösung zu vermeiden, ist es noch nöthig die Lösung von freier Säure zu befreien dadurch, dass man sie einige Zeit vor dem Gebrauche in Berührung mit Zink stehen lässt bei erhöhter Temperatur; so viel

ich weiss, ist es für die Vermeidung chemischer Wirkungen nicht vortheilhaft auf diese Weise die Lösung sehr basisch zu machen.

2. Der Apparat in welchem ich zuerst den Versuch über den Einfluss der Zufuhr von Wasserstoff auf die el. Kraft eines Elementes: Zink, Zinkvitriol und Platin ausgeführt habe und von welchem Fig. 2 nur den wesentlichsten Theil zeigt, ist in Fig. 3 gezeichnet und hatte folgende Einrichtung.

Die Zelle A mit zwei eingeschmolzenen Platindräthen, von welchen a mit Zink galvanisch überzogen war, war durch ein gebogenes Rohr mit einer anderen etwas grösseren von beiden Seiten offenen Zelle B verbunden in dieser Zelle B war d ein eingeschmolzener Platindrath und c ein solcher, überzogen mit einer grossen Menge Zink auf galvanischem Wege, und sie endigte in ein langes Rohr CCC. Der ganze Apparat war auf einem Brette befestigt und hatte die Länge von etwa 2 Metern.

Mit Benutzung einer Wasserluftpumpe kann man in B und A die Flüssigkeiten bringen, die elektrolytisch zersetzt werden sollen und auch die Elektroden b und d nach der Elektrolyse mit Salpetersäure reinigen.

Diese Operationen geschehen auf folgende Weise: Man verbindet das Ende C des Apparates mittelst eines Schlauches mit der Wasserluftpumpe und nachdem die Luft in dem Apparate genügend verdünnt ist, presst man den Schlauch an irgend einer Stelle fest zusammen, entfernt den Apparat mit dem Schlauche von der Pumpe und bringt das freigewordene Ende des Schlauches in die Flüssigkeit, die man in den Apparat bringen will. Lässt man den Schlauch an der gepressten Stelle los, so treibt der Luftdruck die Flüssigkeit in den Apparat, die Zelle A kann auf diese Weise fast vollständig gefüllt werden, die Flüssigkeit aus B und dem Rohre CCC kann man durch die Wasserluftpumpe wegsaugen lassen, wenn man dabei den Apparat auf geeignete Weise neigt.

Kleine Portionen von Säure zum Reinigen der Elektroden b und d können unmittelbar in das Rohr CCC eingegossen werden und durch geeignetes Neigen mit den Elektroden b und d in Berührung gebracht ohne die erhaltenen Niederschläge auf a und c zu beschädigen; die Säure kann später grösstentheils unmittelbar durch das Ende C herausgegossen werden, zum Reinigen von Spuren von Säure muss der Apparat wiederholt mit Wasser vollständig gefüllt und ausgeleert werden.

Alle diese Manipulationen des Füllens und des Auswaschens des Apparates brauchen nicht weitläufiger beschrieben zu werden, weil man bei dem Gebrauche des Apparates leicht findet, wie man in jedem Falle verfahren muss.

3. Es wurde nun der Apparat auf folgende Weise benutzt.

In A wurde die von freier Säure befreite Zinkvitriollösung gebracht und das Ende des Rohres C durch einen dicken Schlauch (Fig. 4) mit einem T-förmigen Rohre verbunden, von welchem ein Ende mit der Wasserluftpumpe verbunden war und das andere mit dem Rohre D und dem kugelförmigen Kolben E (der Kolben hatte diese Form um beim Auspumpen durch den Druck der Luft nicht zerbrochen zu werden). D enthielt Quecksilber; E verdünnte Schwefelsäure. Darauf wurde die Pumpe in Gang gesetzt und die Flüssigkeit in A vielemal ausgekocht; ebenso in E und D, was den ganzen Apparat möglichst luftleer machte.

Ueber das Auskochen einer Flüssigkeit unter diesen Umständen, d. h. unter vermindertem Drucke ist folgendes zu bemerken.

Erstens, wenn die Flüssigkeit schon einigermassen luftleer geworden ist, beobachtet man immer die bekannte Erscheinung des Siedeverzugs; die Temperatur, die man der Flüssigkeit dann geben muss, entspricht durchaus nicht dem geringen Drucke, unter dem sich die Flüssigkeit befindet. Unter diesem Drucke müsste die Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur sieden (was man auch am Anfang, während noch viel Gas in der Flüssigkeit sich befindet, beobachtet).

Bei den Versuchen von Seite 14 an wurde ein Wasserbad von der Temperatur 50—60° C. angewandt; für den jetzt betrachteten Fall brauchte ich einfach einen Bunsen'schen Brenner.

Und zweitens beobachtet man in diesem Falle einer gasarmen Flüssigkeit ausser der höheren Temperatur beim Kochen, dass das Kochen nicht regelmässig vor sich geht, wenn man die kochende Flüssigkeit ruhig stehen lässt. Der Uebergang in Dampf geht unter diesen Umständen, wie zuerst Donny beobachtet hat[1]), in Explosionen vor sich. Die Flüssigkeit wird aus dem Raume, den sie bei den Versuchen einnehmen soll, herausgeschleudert und es kann sogar vorkommen, dass der Apparat zerbrochen wird.

Es ist deshalb nothwendig während der ganzen Zeit, während deren man die Flüssigkeit einer höheren Temperatur aussetzt, unaufhörlich die Zelle in der sie sich befindet zu schütteln; dadurch erzielt man auch in dem Falle, in welchem die Flüssigkeit wesentlich gasfrei ist, ein ziemlich regelmässiges Kochen unter vermindertem Drucke.

Es sei noch bemerkt, dass, obwohl das Kochen unter vermindertem Drucke das beste Mittel ist die Flüssigkeit gasfrei zu machen, es dennoch nie durch diese Methode, oder durch irgend eine andere, möglich ist das Gas vollständig zu entfernen.

4. Kurz nachdem der Apparat auf diese Weise von Luft möglischst befreit war ergab sich die Kraft des Elementes A

= 1,03 Calomel.

Als Einheit der Kraft war die Kraft eines durch Herrn v. Helmholtz in der „Thermodynamik chemischer Vorgänge, 2" vorgeschlagenen Calomelelementes benutzt.

Ein solches Element hat folgende Zusammensetzung: der negative Pol. (man s. Fig. 5) ist eine Zinkstange in einer Lösung von Chlorzink; der positive Pol Quecksilber im unteren Theile der Flasche, ist durch einen metallischen Zeiter a b c d, von dem der Theil b c isolirt ist, verlängert. Ueber dem Quecksilber befindet sich pulverförmiges Calomel.

Ueber die Constanz dieser Einheit verweise ich auf die angeführte Schrift.

---

[1]) Donny. Annales de chimie et de Physique 1846 3. série t XVI. p. 167.

Um durch das untersuchte Element und durch das Calomelelement keine Ströme zu leiten wurden die gesuchte Kraft und die des Calomelelementes nach der Compensations-Methode [1]) von Du Bois-Reymond mit einer Batterie von 2 Danielschen Elementen der Helmholtzschen Construction verglichen. Aus den Werthen beider Kräfte in Daniel ausgedrückt konnte man das jedesmalige Verhältniss der gesuchten elektromotorischen Kraft zu der unveränderlichen Kraft des Calomelelementes bestimmen.

Die Daniel'schen Elemente Helmholtz'scher Construction sind Elemente ohne Thonzelle. Ein solches Element ist im Durchschnitte in der Fig. 6 gezeichnet. Die Flüssigkeiten sind über einander geschichtet; durch das Rohr a b c ist die Möglichkeit gegeben das Eindringen von Cu SO_4 in das angesäuerte Wasser (5 Tropfen H_2SO_4 für 1 Element) zu verhindern, indem man durch Zusatz von solchem Wasser von oben in das Element die Schicht, wo die Flüssigkeiten sich gemischt haben durch das Rohr a b c entfernt.

Diese Elemente, obwohl man sich auf sie nicht so verlassen kann wie auf Calomelelemente, zeigen doch während vieler Monate eine ziemlich constante Kraft.

Bei der Compensation wurde ein Siemens'scher Widerstandskasten von 10000 Einheiten angewandt. Die Länge des Drathes und ein Wiedemann'sches Galvanometer erlaubten Messungen genauer als bis

0,001 Calomel.

5. Sogleich nach dieser Messung, um Diffusion von Luft durch die Schläuche zu vermeiden, wurden bei möglichst gasfreiem Zustande des Apparates folgende Veränderungen vorgenommen: durch Heben von E wurde die Säure in das Rohr CCC und die Zelle B geführt, bis sie diese bis zu $^2/_3$ füllte; darauf wurde in CCC eine genügende Menge Quecksilber aus D gebracht.

---

[1]) Ueber diese Methode siehe zum Beispiel, Kohlrausch's „Leitf. d. prakt. Physik" Seite 215, der Ausgabe 1880.

Schliesslich wurde die Communication des oberen Theiles des Rohres C mit der Luft wieder hergestellt. Der Apparat stellte dann einen von Luft möglichst befreiten Raum mit Quecksilber verschlossen dar. In B entwickelte sich jetzt, durch die Einwirkung der zugeführten Säure auf das Zink c, Wasserstoff dessen Druck man erhöhen konnte durch Zusatz von Quecksilber in CC. Nachdem er den gewünschten Druck erhalten hatte, trieb er langsam die Säure in B hinunter, so dass sie sich schliesslich in ganz kleinen Portionen durch das mit Quecksilber gefüllte Rohr CCC in die Luft begab; man konnte die ganze Säure entfernen, ohne dass die mindeste Spur Luft in den Apparat dadurch hineinkam. — Der entwickelte Wasserstoff diffundirte durch die Flüssigkeit in A und zu den Metallen a und b und schon am nächsten Tage war die Kraft des Elementes nur

nahezu $^1/_3$ Calomel.

Nach einigen Schwankungen stellte sich die Kraft in der Zelle A bei

$3^1/_2$ Atmosphären Wasserstoff

schliesslich auf

0,39 Calomel.

Diesen Werth behielt die Kraft Monate.

6. Ich suchte später den Wasserstoff aus dem Apparate so weit zu entfernen wie es die Construction des Apparates erlaubte ohne eine Verbindung mit der Luft herzustellen.

Und zwar auf folgende Weise: Durch vorsichtige Verminderung des Druckes am Ende des Rohres CCC ging der Wasserstoff aus dem Inneren des Apparates durch das Quecksilber im höheren Schenkel des Rohres CCC, welches den Apparat verschloss.

Dabei riss der sich entfernende Wasserstoff einen grossen Theil des Quecksilbers mit sich. Ohne jemals eine Verbindung des Inneren des Apparates mit der Luft herzustellen konnte man in demselben den Wasserstoffdruck bis auf etwa $^1/_5$ Atm. reduciren. Wenn man darauf die Verbindung des Endes vom

Rohre CCC mit der Luft wieder herstellte, so stieg das Quecksilber, durch welches der Apparat immer verschlossen war, natürlich in den kleinen Schenkel des Rohres CCC, während es bei hohem inneren Drucke ausschliesslich in dem höheren Schenkel sich befand.

Nachdem ein grosser Theil des Wasserstoff's entfernt war veränderte sich die Kraft des Elementes in A nur sehr langsam.

Nach 3 Monaten war sie

0,461 Calomel.

Nach $4^1/_2$ Monaten

0,477 Calomel.

Dieses ist wohl dahin zu deuten, dass der Wasserstoff unter der langen Einwirkung des hohen Druckes selbst in das Innere der Metalle eingedrungen war und nur äusserst langsam aus den Metallen und durch die Flüssigkeit diffundirt und dass die Anwesenheit kleiner Mengen von Wasserstoff an den Elektroden schon genügt um auf die Kraft wesentlich [1]) zu wirken.

7. Die schliessliche Zufuhr einer kleinen Menge atmosphärischen Sauerstoff's in das Innere des Apparates durch das verschliessende Quecksilber im kleinen Schenkel des Rohres CCC (wozu der Apparat blos geneigt werden muss) brachte die Kraft in A in wenigen Stunden auf den hohen Werth

1,25 Calomel.

wie ihn ein solches Element in der Luft immer gezeigt hat.

---

8. Da bei dem vorigen Versuche für den Fall eines gasfreien Elements nur eine Beobachtung kurz nach der Herstellung des Apparates Fig. 3 gemacht war, so

[1]) Welche kleine Mengen von H und O, wenn sie an den Elektroden concentrirt sind, die Polarisation in einem Voltameter mit Pt-elektroden hervorbringen darüber sehe man Kohlrausch. Pogg. Ann. 148, p. 143; 1873.

stellte ich mir um auch bei dem gasfreien Zustande des Elementes den schliesslichen Endwerth der Kraft zu beobachten mehrere zugeschmolzene Zellen auf folgende Weise dar: Eine Zelle A Fig. 7 mit den Metallen a und b, Zink und Platin in diesem Falle, und mit einem langen Rohre BC versehen wurde mit der entsäuerten Zinkvitriollösung gefüllt, wie Fig. 7 zeigt, und an die Luftpumpe gebracht. Das Rohr wurde in B unveränderlich eingeklemmt, in C darauf etwas ausgezogen. Es wurde dann die Pumpe in Gang gesetzt und die Flüssigkeit in A unter dem verminderten Drucke 2 Stunden lange ausgekocht und schliesslich das Rohr in C abgeschmolzen.

Für das Kochen kann in diesem Falle am besten ein Wasserbad von 50—60° C dienen; wie schon bemerkt, muss man während der ganzen Zeit des Kochens die Zelle unaufhörlich schütteln; die Elasticität des Glasrohres erlaubt es hier, obwohl das Rohr in B eingeklemmt ist.

9. Um sich auf den gasfreien Zustand zu beziehen muss eine solche Zelle folgenden Bedingungen genügen: erstens muss sie luftleer gemacht werden, zweitens müssen keine chemischen Veränderungen in dem Elemente vor sich gehen, weder durch die Einwirkung der Flüssigkeit auf das Zink noch dadurch, dass Ströme durch das Element geleitet werden.

Es scheint unmöglich alle chemischen Wirkungen zwischen der Flüssigkeit und dem Zink zu vermeiden.

Wenn man sich auch von freier Säure durch einen basischen Niederschlag ZnO frei machen kann, so ist vielleicht eine zu grosse Basicität der Lösung ähnlich unvortheilhaft; es ist bekannt, dass das Zink Wasserstoffentwickelung nicht nur in Säuren hervorbringt, sondern auch in Ammoniak. Man findet bei Berthelot den Satz: „Les dissolutions alcalines attaquent le zink avec production d'hydrogène“. [1])

[1]) Berthelot. Traité de chimie organique Nouvelle édition. Tome I. pp. 56—57.

Um die Einwirkung elektromotorischer Kräfte auf das Element zu vermeiden, muss man bei der Messung keine Ströme durch das Element gehen lassen. Die Messung der Kraft muss daher nach einer Compensations-Methode ausgeführt werden. Ausserdem ist es ganz und gar nothwendig bei dem Probiren während der Messung die Schliessung in dem Kreise, in welchem das untersuchte Element sich befindet und kein Strom gehen sollte, durch einen sehr grossen Widerstand herzustellen: Kohle, Graphit oder den ganzen menschlichen Körper, wenn man noch gar nichts von der Grösse der gesuchten Kraft weiss. (Was den Kreis anbelangt, in dem sich die Batterie, die den Strom bei der Compensation giebt, befindet, so ist es vortheilhaft, um gleichförmigere Zustände der Batterie zu haben, denselben mit dem ganzen Drathe immer geschlossen zu lassen).

Da das Glas bekanntlich kein ganz vollkommener Isolator ist wegen einer Flüssigkeitsschicht auf der Oberfläche, bedingt durch die chemische Natur des Glases, so kann das Element A, falls auch die Pole a und b in keiner metallischen Verbindung stehen, nicht für absolut stromlos gelten nur für sehr nahe zu.

10. Wenn diese Bedingungen genügend erfüllt sind, so gelangt die Zelle zu einem Gleichgewichtszustande, den sie manchmal Monate lange behält, wie es durch die Constanz der elektromotorischen Kraft, welche diesem Gleichgewichtszustande entspricht, bewiesen wird.

Dieser Gleichgewichtszustand ist sogar bis zu einem gewissen Grade stabil. Durch die Einwirkung elektromotorischer Kräfte, zum Beispiel bei falscher Compensation, während kurzer Zeit wird unmittelbar darauf die Kraft eines Elementes A messbar verändert. Da aber die chemischen Veränderungen, die in dem Elemente durch unendlich kurze Einwirkung el. Kräfte hervorgebracht werden, nur unendlich klein sein können, so kehrt nach genügend langer Zeit das Element wieder sehr nahe zu in den früheren Gleichgewichtszustand zurück, und da die Kraft eines Elementes doch nur von dem Zustande desselben abhängt, so muss sie sehr nahe zu wieder dieselbe werden.

Es wurde dieses auch immer beobachtet. Dazu sind aber oft Wochen nöthig. So hatte ich eine Zelle (Fig. 7) die mehrere Monate den Werth

0,995 Calomel

gezeigt hat, welchen Werth ich als den Werth der elektromotorischen Kraft eines gasfreien Elementes aus Zink, Zinkvitriol und Platin betrachte. Ich habe dieses Element auf verschiedene Weisen aus dem Gleichgewichtszustande gebracht und die Kraft kehrte auf den angegebenen Werth zurück. Einmal befand es sich unter einem Regen draussen am Fenster, was durch die Verbindung durch Wasser der Punkte a und b eine Polarisation hervorbrachte, welche die Kraft auf $^1/_6$ des früheren Werthes reducirte. Nach einem Monate beobachte ich den früheren Werth sehr nahe zu wieder.

Es ist auch nur diese Stabilität, die erlaubt bei Anwendung genügend langer Zeit eine unbekannte Kraft trotz zunächst unrichtiger Compensationsversuche zu bestimmen.

Wenn die Bedingungen des vorigen § nicht genügend erfüllt sind, wobei sich das Zink immer schwärzt, so beobachtet man ein langsames Fallen der Kraft; doch ist die Veränderung in diesem Falle nach langer Zeit kleiner als die, welche durch Zufuhr von Wasserstoff in 12 Stunden entsteht.

---

11. Was den Fall eines mit Wasserstoff gesättigten Elementes betrifft, für den Messungen zunächst in dem Apparate (Fig. 3) ausgeführt worden sind, so suchte ich für die Wiederholung des Versuches einen möglichst einfachen Apparat zu construiren. Es scheint mir, dass in dem sogleich zu beschreibenden Apparate der Versuch sich am einfachsten sicher ausführen lässt.

Dieser Apparat ist in Figur 8 abgebildet und auf folgende Weise eingerichtet: Zwei Zellen A und B werden durch die gebogene Röhre E F G, die zwei An-

sätze C und D, zuerst mit offenen Enden, hat, verbunden. In A befinden sich die Metalle a und b. Diese Zelle A wird zunächst mit Zinkvitriollösung gefüllt. Darauf wird in B durch das Rohr CC verdünnte Schwefelsäure gebracht; CC eine horizontale Lage gegeben und in dieses Rohr CC Zinkstückchen hineingeschoben; dann wird dieses Ende des Apparates zugeschmolzen. Das andere Ende D wird wie in Fig. 7 an die Luftpumpe gebracht, die Zellen A und B in ein Wasserbad gestellt und ausgekocht. Dabei muss man die Enden a und b mit einer nicht leitender Substanz (Schellack) umgeben.

12. Die sicherste Weise den Versuch über den Einfluss der Anwesenheit von Wasserstoff auf die elektromotorische Kraft auszuführen ist wohl die, dass man gleichzeitig zwei geschlossene Zellen construirt, die auf identische Weise gebildet und gasfrei gemacht sind, und dann im Inneren der einen Wasserstoff entwickelt. Die Verschiedenheit, die die Zellen in ihrem Gange und den schliesslichen Endständen zeigen werden, können dann nur dem Einflusse des Wasserstoff's zugeschrieben werden.

Wenn man, um den Versuch auf diese Weise auszuführen, zwei solche Zellen wie sie in Fig. 7 und in Fig. 8 abgebildet sind an demselben Tage, auf dieselbe Weise zubereitet, so verhalten sie sich identisch bis man den Apparat Fig. 8 neigt und die Zinke aus C in B wirft.

Wenn ein Zinkstückchen die Nacht lang Wasserstoff entwickelt hat, so findet man schon gleich am Morgen eine, im Falle der Metalle Zink und Platin, enorme Verkleinerung der Kraft. Von dem gewöhnlichen Werthe 1 Calomel fällt die Kraft bei ungefähr 2 Atmosphären Wasserstoffdruck im Inneren des Apparates auf 0,6 Calomel.

Als unveränderlichen Endwerth beobachtete ich, zum Beispiel, in einer von solchen Zellen.

Bei $1^3/_4$ At. . . . 0,562 Calomel.

Der Druck in dem Apparate konnte nach der Beendigung der Versuche mit einem Manometer nahezu bestimmt werden. Man verbindet dazu das zugeschmolzene Ende D (Fig. 8) des Apparates durch einen Schlauch mit dem Manometer und bricht die ausgezogene Spitze D ab.

Auch im Falle eines mit Wasserstoff gefüllten Elementes ist der Endwerth ein unveränderlicher und die Kraft behält ihren niedrigen Werth trotz kleiner Polarisationen, durch die man sie vorübergehend verändert.

13. Endlich führte ich diesen Versuch über den Einfluss des Wasserstoff's noch auf folgende Weise aus.

Ich nahm die zugeschmolzene luftleere Zelle (Fig. 7) die sich besonders unter ähnlichen Zellen dadurch auszeichnete, dass sie Monate ohne jede Veränderung den Werth 0,995 Cal. zeigte (Seite 16), und verband sie unter Quecksilber mit einem ebenso luftleeren und zugeschmolzenen Wasserstoffentwickelungsapparate, dessen Funktioniren nach dem oben Gesagten aus der Fig. 9 klar ist, durch einen dicken Gummischlauch mit einer dünnen Oeffnung, die mit Quecksilber vollständig gefüllt war, um fast keine Luft zu enthalten.

(Ich sage fast, weil in der äusserst kleinen Menge Hg im Schlauche eine sehr kleine Spur Luft enthalten sein kann).

Darauf brach ich im Schlauche die ausgezogenen Spitzen der beiden Apparate ab (s. Fig. 9).

Der Wasserstoff, der in dem Entwickelungsapparate comprimirt war, füllte das luftleere Element; es wurde von dem Ende dieser Zelle der Schlauch im Quecksilber entfernt und der Ueberschuss von Wasserstoff ging aus der Zelle durch das Quecksilber in die Luft. Darauf wurde die auf diese Weise mit Wasserstoff von 1 At. Druck gefüllte Zelle in die Lage B gebracht. Der Wasserstoffdruck in dieser Lage B betrug nahezu 70 cm. Nach einiger Zeit beobachtete ich nun in dieser Zelle den Werth

0,747 Calomel.

14. Die Vergleichung dieses Werthes mit dem Werthe auf Seite 17 und mit dem auf Seite 12, die immer höheren Drucken entsprechen, zeigt, dass der Druck des Wasserstoff's über der Flüssigkeit, indem er verschiedene Sättigungsgrade des Elementes mit Wasserstoff bedingt, einen Einfluss hat auf die Verminderung der Kraft die durch diese Sättigung entsteht.

Diesen Einfluss der verschiedenen Sättigung kann man auch bei jedem einzelnen Versuche beobachten, in welchem man über der Flüssigkeit mit den Metallen eine Quantität Wasserstoff entwickelt hat, der nun in die Flüssigkeit und zu den Metallen diffundiren muss. Unter günstigen Umständen hat schon nach 20 Stunden die Kraft einen Werth erhalten, der nicht viel von dem Endwerthe verschieden ist. Man kann aber diesen Vorgang langsamer vor sich gehen lassen und zwar, wenn man in der Zelle A (Fig. 8) von oben noch einen Palladiumdrath an einem eingeschmolzenen Platindrath befestigt, wie Figur 10 zeigt.

Während ich in den früher (Seite 17) besprochenen Versuchen, nachdem ich in dem in Fig. 8 gezeichneten Apparat Wasserstoff entwickelte, schon nach einer Nacht den Werth 0,6 Calomel beobachtete, war hier unter sonst gleichen Umständen der Gang der Kraft des Pt,Zn Elementes folgender

Nach 24 Stunden noch 0,976 Calomel
Nach 4 Tagen 0,476 Calomel

was schon nicht weit von dem Endwerthe war.

Der Vorgang ist so zu denken, dass das Palladium, welches so sehr viel Wasserstoff absorbirt (bis zu 1 gr. Wasserstoff auf 200 gramm Palladium [1]) und welches sich dazu noch in günstigen Verhältnissen befindet, nur

[1]) Man sehe zum Beispiel Richter Anorganische Chemie 1881, p. 489.

kleine Mengen in das Element $Pt,ZnSO_4,Zn$ zuerst diffundiren lässt.

Das wird bestätigt durch den Umstand, dass die Kraft des Elementes $Pd,ZnSO_4,Zn$ in der Zelle A sich indessen in der kurzen Zeit schon sehr stark verändert, wie es auch das Pt-Element unter gewöhnlichen Umständen thut.

II. Elemente in welchen dem Zinke gegenüber nicht Platin sondern andere Metalle stehen.

Um zu sehen ob nicht eine ähnliche Erscheinung durch den Wasserstoff bedingt wird, wenn mit dem Zinke zur Bildung des Elementes nicht Platin sondern andere Metalle genommen werden, bildete ich mir Elemente mit Zink und Cadmium, das dem Zinke am nächsten steht. Der Versuch ausgeführt in zwei parallelen Zellen nach der Methode von Seite 17 § 12 ergab die Endwerthe:

Bei gasfreiem Element
0,2004 Calomel.
Mit Wasserstoff von nahezu 2 Atm.
0,1941 Calomel.
Unterschied
0,006 Calomel

vom Unterschiede im Falle des Platins nur $^1/_3$ %.

Aehnlich kleine Wirkung hat der Wasserstoff im Falle des Kupfers oder des Silbers, wie ähnliches auch bei den Versuchen über Gassäulen immer beobachtet war (m. s. die Einleitung s. 4); der Unterschied eines gasfreien und eines mit Wasserstoff gefüllten Elementes ist nicht grösser als 5 % des Unterschiedes im Falle von Pt. Im Falle der letzten Metalle begegnet man bei Feststellung der Werthe der elektromotorischen Kraft der Schwierigkeit, dass sich das negativere Metall in der Salzlösung etwas löst, und nach langem Stehen des Elementes schliesslich um das Zink sich ein äusserst dünner, kaum merkbarer Niederschlag absetzt, der die Farbe des Zinks etwas verändert.

Combination Palladium-Zink.

Nur in Palladium, das dem Platin am nächsten verwandt ist, finden wir ein Metall, das die Erscheinung in fast demselben Grade hervorbringt wie Platin. Ich führte den Versuch mit Palladium in dem schon beschriebenen Apparate Fig. 10 aus. Ich konnte gleichzeitig die Kraft des Elementes Zn,Pt und die des Elementes Zn,Pd messen.

Die Kräfte vor Zufuhr von Wasserstoff und bald nach der Herstellung des Apparates waren beobachtet zu

Pt,Zn 1,063 Calomel.
Pd,Zn 1,038 Calomel.

Nach Zufuhr von Wasserstoff (2 At.) waren sie für die Combinationen

Pt,Zn schliesslich 0,4695 Calomel
Pd,Zn „ 0,4649 Calomel.

Es ist somit im gasfreien Zustande die Kraft von $Zn,ZnSO_4,Pd$ der

0,977e Theil

der entsprechenden Kraft von $Zn,ZnSO_4,Pt$.

Und die Verkleinerung

0,5738 Calomel,

die durch Wasserstoff in der Kraft $Pd,ZnSO_4,Zn$ hervorgebracht wird, ist kaum kleiner als die Verkleinerung

0,5936 Calomel,

die in den angeführten Umständen der Wasserstoff schliesslich in der Kraft des Elementes $Pt,ZnSO_4,Zn$ hervorbringt.

III. Elemente bei welchen ein Pol Platin oder Palladium ist und der andere nicht Zink sondern ein anderes Metall.

Es bleibt uns noch übrig die Combinationen zu untersuchen, in welchen die Metalle Platin oder Palladium, bei deren Anwesenheit der Wasserstoff stark wirkt, mit anderen Metallen ausser Zink (welchen Fall wir schon untersucht haben) zur Bildung eines galvanischen Elementes verwendet werden.

Wenn wir in der Reihe der Metalle vom Zink an zu diesen, Pd und Pt, emporsteigen und die verschiedenen Metalle mit Pd oder Pt combiniren, so finden wir durch die Zufuhr von Wasserstoff Verkleinerungen der el. Kraft, die ähnlich sind den Verkleinerungen im Falle von Zink.

Es findet selbst die eigenthümliche Erscheinung statt, dass der quantitative Unterschied zum qualitativen wird. Da nämlich die Verkleinerungen der Kräfte ziemlich dieselben sind, so kann bei einer Combination von Pt oder Pd und von einem positiveren Metalle, wenn gerade die Kraft im gasfreien Zustande klein genug ist, die Kraft sich durch Zufuhr von Wasserstoff umkehren und das Metall Pt oder Pd kann zum negativen Pole des Elementes werden.

Ein deutliches Beispiel bietet bei Platin die Combination Platin und Silber. Im gasfreien Zustande ist Platin der positive Pol des Elementes und Silber der negative. Die Kraft, die in dem angegebenen Sinne wirkt, wurde gefunden zu

0,237 Calomel

ziemlich gleich derjenigen von Zn,Cd.

Durch Zufuhr von Wasserstoff kehrte sich die Kraft um und behielt dauernd den ganz sicher bei der angewandten Methode messbaren Werth

— 0,024 Calomel.

Bei diesen Versuchen mit verschiedenen Combinationen findet man mit einiger Annäherung eine Regel die ich gleich anführen werde. Ich will keineswegs sagen, dass dieselbe genau richtig sei und führe sie nur deshalb an, weil ich glaube, dass sie immer qualitativ richtig ist und bis zu einem gewissen Grade auch quantiativ manchmal zur Orientirung dienen kann; sie könnte, zum Beispiel, leicht die Erscheinung der Umkehr der Kraft in einem Element mit Pt und Silber voraussagen. Sie ist folgende: Wenn wir 3 Elemente I, II und III haben, wo bei der Bildung des Elementes I die Metalle A und B, bei der des Elementes II B und C und bei der des Elementes III — A und C angewandt sind (dabei sind A, B, C nach zunehmender Positivität geordnet), und wir diese Elemente mit Wasserstoff auf irgend eine Weise sättigen, so dass die Elektroden aus gleichem Metall auf gleiche Weise gesättigt werden, so haben wir die Relation (B C) = (AC) — (AB), wenn (AB), (AC) und (BC) die Verminderungen der El. Kräfte der Elemente I, III und II bezeichnen.

Ich führe ein Beispiel an, in welchem die Regel sich gut bestätigt; wir betrachten näher den schon erwähnten Vorgang in der Zelle Fig. 10 während der langsamen Diffusion des Wasserstoff's in die gasfreie Flüssigkeit. Wir haben hier die drei Metalle

Platin, Palladium und Zink

welchen Wasserstoff zugeführt wird.

Im gasfreien Zustande waren die Kräfte kurz nach der Herstellung des Apparates für die Elemente gebildet mit Anwendung von

Pt,Zn	1,0631	Calomel
Pt,Pd	0,0275	„
Pd,Zn	1,0387	„

Erster Sättigungszustand nach 1 Tage nach der Wasserstoffentwickelung

Pt,Zn	0,9763	Calomel
Pt,Pd	0,4561	„
Pd,Zn	0,5180	„

Verminderung des El. Kräfte durch diesen Sättigungszustand hervorgebracht:

Pt,Zn	0,0869	Calomel
Pt,Pd	— 0,4286	„
Pd,Zn	0,5207	„

Nach der angeführten Regel wäre die letzte Verminderung, aus den zwei ersten geschlossen,

0,5155 sein.

Nach 4 Tagen waren die Kräfte durch den fast definitiven Sättigungszustand hervorgebracht folgende

Für das El. mit	Pt,Zn	0,4761	Calomel
„ „ „ „	Pt,Pd	— 0,0023	„
„ „ „ „	Pd,Zn	0,4729	„

Verglichen mit dem gasfreien Zustande gaben sie die Unterschiede

Für das El. mit	Pt,Zn	0,5871	Calomel
„ „ „ „	Pt,Pd	0,0298	„
und „ „ „ „	Pd,Zn	0,5658	„
geschlossen wäre er		0,5573	„

Schliesslich beobachtete ich die Kräfte

bei dem Elemente mit	Pt,Zn	0,4695	Calomel
„ „ „ „	Pt,Pd	0,0024	„
„ „ „ „	Pd,Zn	0,4649	„

Die Vergleichung mit dem gasfreien Zustande ergab die Unterschiede

bei dem El. mit	Pt,Zn	0,5936	Calomel
„ „ „ „	Pt,Pd	0,0251	„
„ „ „ „	Pd,Zn	0,5738	„

Die Differenz der ersten zwei Werthe wäre

0,5685.

Bemerkung über das galvanische Niederschlagen der Metalle.

Wenn man eine Salzlösung elektrolysirt, so bemerkt man an den Elektroden im Allgemeinen nicht nur die Bestandtheile des Salzes, sondern auch die des Lösungsmittels, des Wassers. Dieser Umstand ist für das galvanische Niederschlagen der Metalle sehr störend. Wenn mit dem Metalle auch zugleich Wasserstoff an der Elektrode, die mit dem negativen Pole verbunden ist, erscheint, so schlägt sich das Metall in lockerem feinvertheiltem Zustande

nieder. Bei den beschriebenen Versuchen wäre dieses besonders unvortheilhaft da, falls das Zink locker und feinvertheilt ist, man nach einiger Zeit in dem gasfreigemachten Elemente kleine Quantitäten von Wasserstoff entdeckt; das Element gelangt dann nicht zu einem Gleichgewichtszustande sondern schreitet unaufhörlich in der Reihe der Zustände fort, die immer grösserer Sättigung mit Wasserstoff entsprechen: die Kraft ist in sehr langsamem, aber stetigem Abnehmen begriffen.

Um compacte blanke Metallniederschläge zu erhalten, ist es nöthig, bei der Elektrolyse die Ausscheidung von Wasserstoff zu vermeiden. — Der störende Vorgang der Wasserzersetzung hat nicht unter allen Umständen gleiche Intensität. Zunächst findet man, dass grosse Concentration der Lösung für die Elektrolyse vortheilhaft ist. Am wichtigsten ist grosse Oberfläche der Elektroden: so geht die Elektrolyse von $AgNO_3$ in einem Poggendorfschen Silbervoltameter, in welchem die Kathode grosse Oberfläche hat, und zwischen zwei dünnen Pt-drähten auf verschiedene Weise vor, selbst wenn beide Apparate von demselben Strome durchflossen werden; während im Voltameter das Silber sich in blanken Nadeln ausscheidet findet man auf einem der Drähte einen schwarzen Niederschlag von feinvertheiltem Silber. Wie Magnus in seinen „Elektrolytischen Untersuchungen“ [1]) speciell für Kupfervitriollösungen gezeigt hat hängt die Art der Zersetzung von der Stromdichtigkeit ab. Ist die Dichtigkeit unter einer bestimmten Grenze so wird nur das Salz zersetzt.

Dieses erklärt, weshalb bei der Elektrolyse zwischen zwei Dräthen, wie sie in den beschriebenen Apparaten ausgeführt werden sollte, das Niederschlagen mancher Metalle, des Zinks besonders, schwer ist.

Bei dem Niederschlagen von Kupfer kann man auch in diesem Falle keine sehr kleine Stromstärke anwenden und doch noch keine Wasserstoffentwickelung am negativen Pole erhalten, wobei ein sehr guter Cu-Niederschlag entsteht.

Aber im Falle von Zinkvitriol müsste unter diesen Umständen diese Stromstärke wahrscheinlich äusserst klein sein, damit das Lösungsmittel nicht zersetzt werde, man würde dann für die Herstellung eines Niederschlages sehr lange Zeit brauchen. In diesem Falle ist es vortheilhaft, wie Herr Hermann, Inhaber eines galvanischen Institutes in Berlin, gefunden hat, zu der Zinkvitriollösung Natrium-Kalium oder Ammoniumsulfat in dem

[1]) Magnus. Pogg. Annalen 102, p. 23; 1857.

Verhältnisse hinzuzufügen, dass einem Molekül Zinksulfat ein Molekül des hinzugefügten Sulfats entspricht[1]). Ausser dieser chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten ist aber noch nothwendig; um compacte, blanke Niederschläge von Zink zu bekommen, dass bei der Elektrolyse die Stromdichtigkeit nicht zu gross sei.[2]) Für den Fall der Elektrolyse in den beschriebenen Zellen muss dabei keine grössere Intensität angewandt werden, als die welche drei gewöhnliche Daniel unter diesen Bedingungen liefern. Bei dieser Elektrolyse entwickelt sich dann Gas blos an der positiven Elektrode und kein Wasserstoff an der negativen, was man sehen kann wenn man während der Elektrolyse die Zelle mit einer Wasserluftpumpe verbindet; ich habe bemerkt, dass dieses immer vortheilhaft ist. — Ich würde das, was bei der Elektrolyse eines solchen Doppelsalzes stattfindet, so formuliren: Falls man zu einer Zinkvitriollösung in einem gewissen Verhältnisse Natriumsulfat hinzufügt so wächst die Stromdichtigkeit, bei der auch die Elemente des Wassers an den Polen erscheinen.

Der Inhalt der vorigen Seiten kann wie folgt kurz wiederholt werden:

1. Es ist möglich, galvanische Elemente gebildet aus zwei Metallen und einer Salzlösung so zu construiren, dass sie einige Zeit nach ihrer Herstellung in einen Gleichgewichts-Zustand gelangen und dauernd merklich constante Kraft zeigen.

Der Zustand des Elementes kann dabei mit Annäherung der gasfreie Zustand sein, oder der Zustand einer gewissen Sättigung mit Wasserstoff.

---

[1]) Es ist zu bemerken, dass man auch Silber aus einem Doppelsalze Cyansilber-Cyankalium am besten niedergeschlagen hat.

[2]) Auch Cadmium wurde auf ähnliche Weise bei dem früher beschriebenen Versuche niedergeschlagen.

2. Da die elektromotorische Kraft nur von dem Zustande des Elementes abhängt, so erleidet sie nur vorübergehende Veränderungen durch die Einwirkung von Ursachen, die den Zustand des Elementes nur vorübergehend verändern. Diesen Charakter haben bis zu einem hohen Grade die Aenderungen des Gleichgewichtszustandes des Elements, die durch nicht dauernde Einwirkung von elektromotorischen Kräften entstehen. Der Zustand des Elementes ist gegen kurze Einwirkung el. Kräfte ein gewissermassen stabiler: obwohl die Störungen in dem Elemente unmittelbar nach der Wirkung messbar die Kraft des Elementes verändern, so verschwinden mit der Zeit diese Störungen in dem Elemente fast vollständig und seine elektromotorische Kraft kehrt auf den früheren Werth zurück.

3. Der Zustand des Elementes bei Anwesenheit von Wasserstoff unterscheidet sich im Allgemeinen von dem gasfreien Zustande urch die kleinere elektromotorische Kraft die dabei das Element zeigt.

Dieser Unterschied der Kräfte eines gasfreien und eines mit Wasserstoff gefüllten Elementes ist nur klein, wenn nicht zur Bildung des Elementes Platin oder Palladium angewandt werden.

In diesen Fällen aber kommt es bei Elementen, die schon im gasfreien Zustande eine genügend kleine Kraft besitzen, bis zur Umkehr der Kraft des Elementes (Beispiel: Platin, Silber).

4. Der Einfluss des Wasserstoffs auf die elektromotorische Kraft hängt von dem Grade der Sättigung des Elementes mit dem Gase ab, welcher durch den Druck des Gases über der Salzlösung des Elementes bedingt ist.

So ergaben sich die Endwerthe der Kraft des Elementes bei Anwendung von Zink und Platin:

Für den gasfreien Zustand gleich
0,995 Calomel.
Bei einem Wasserstoffdrucke von
$1^3/_4$ At. 0,562 Calomel.
Bei doppeltem Drucke
3,5 At. 0,39 Calomel.

5. Der Wirkung von Wasserstoff ist die des Sauerstoffs entgegengesetzt.

In der Luft zeigt das $Zn,ZnSO_4,Pt$ Element die Kraft
$1^1/_4$ Calomel.

Fig. 1.

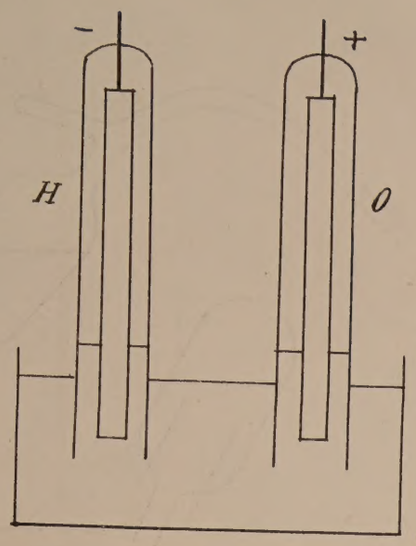


Fig. 2.

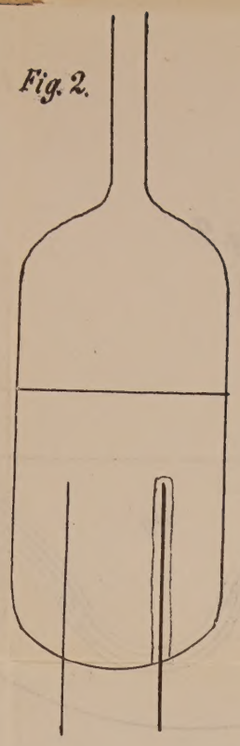


Fig. 5

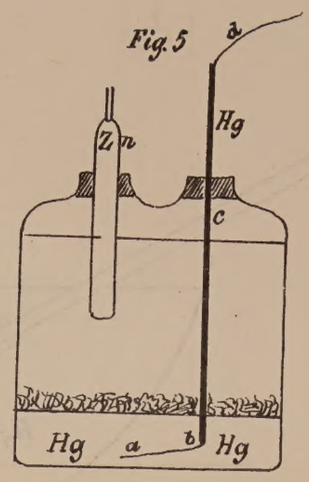
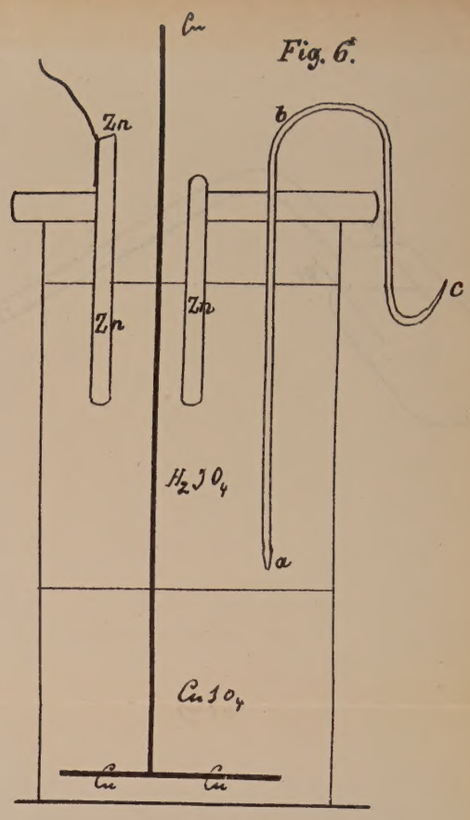


Fig. 6.



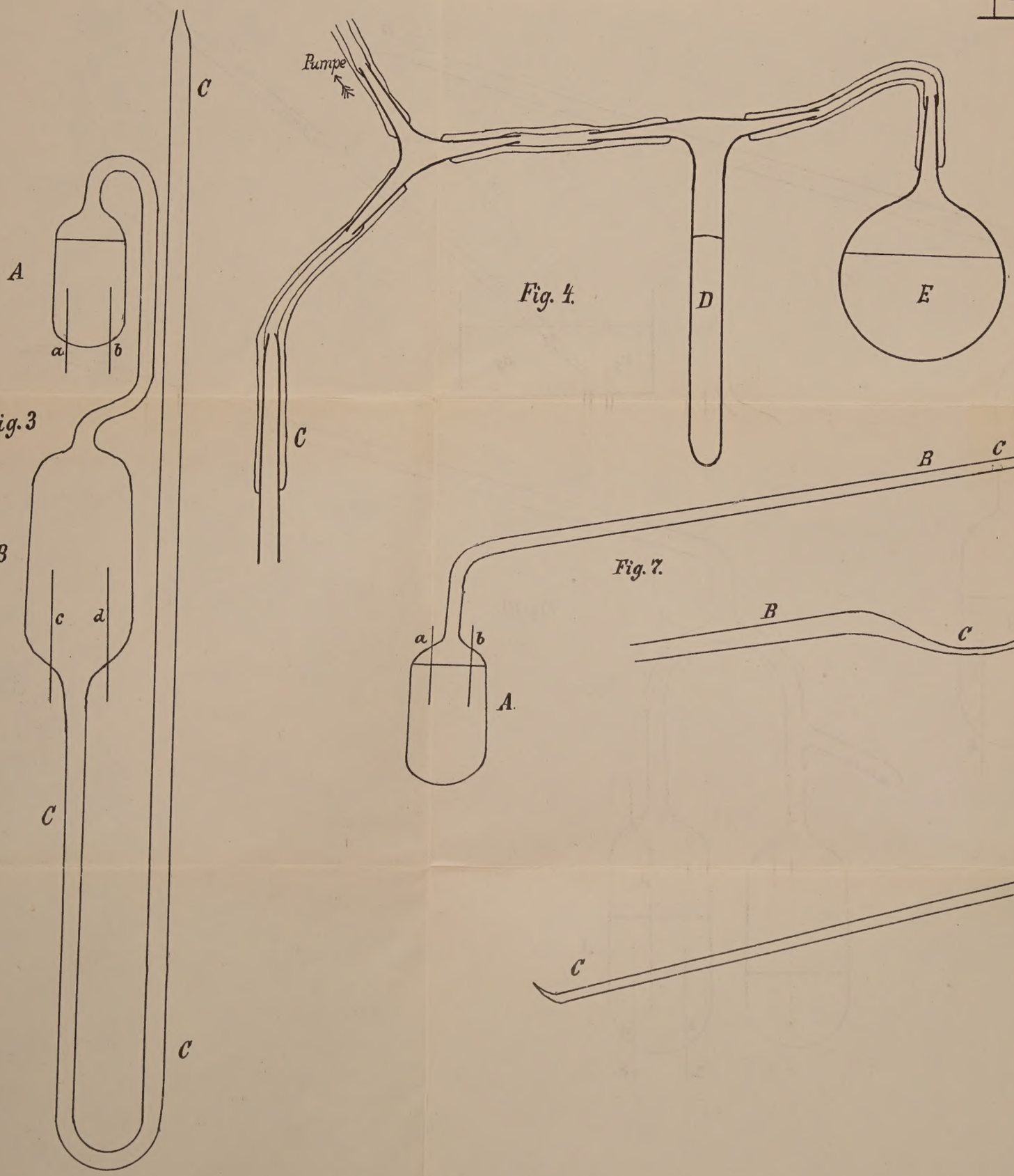


Fig. 9.

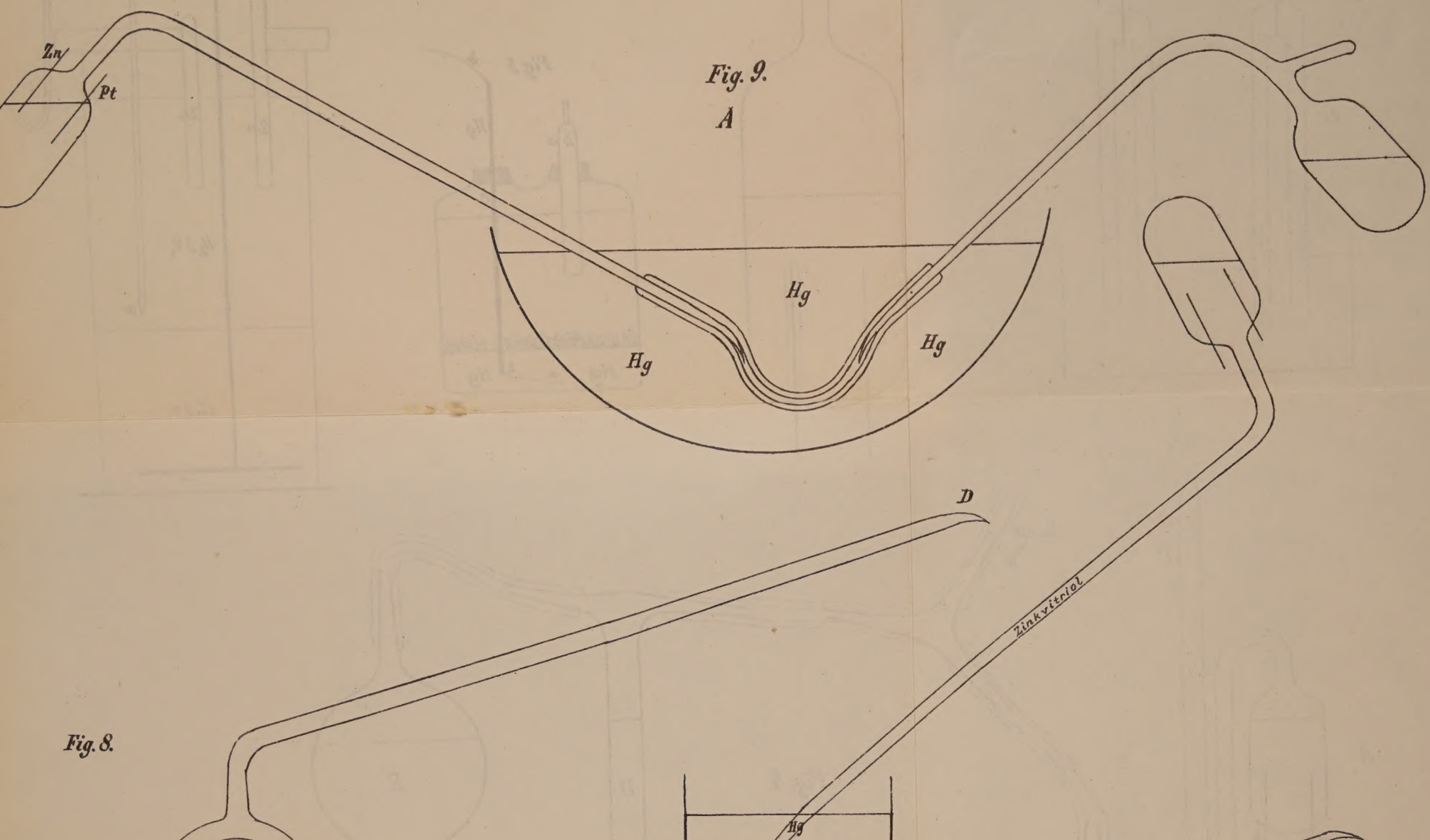


Fig. 8.

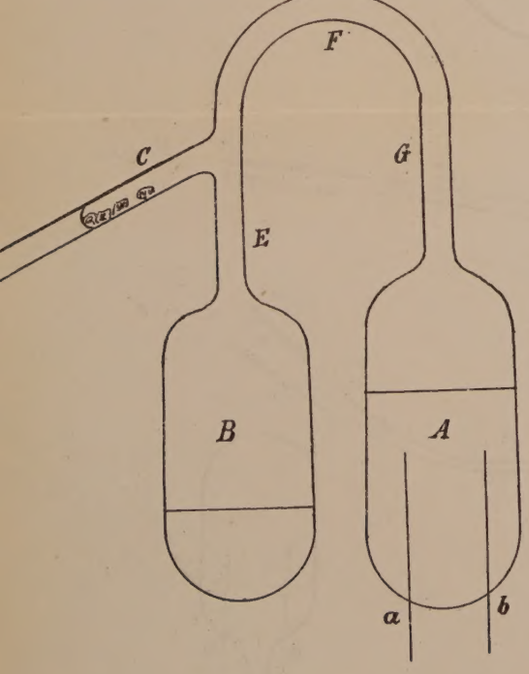
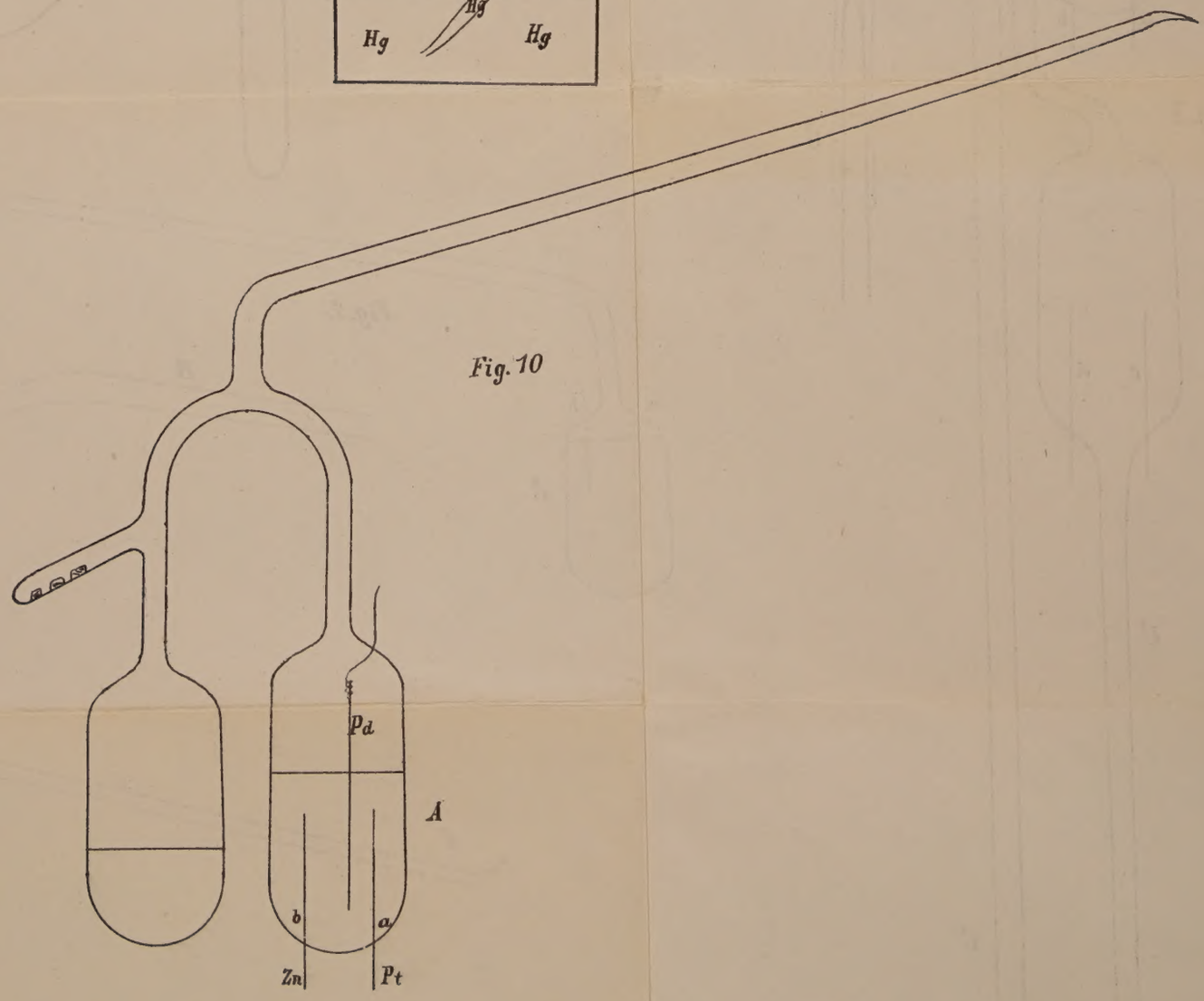



Fig. 10